

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Dezember 2004 (29.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/113355 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 9/6574,
C08K 5/51

(74) Anwalt: THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL-
UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V.; Breitscheid-
strasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002030

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juni 2003 (18.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AT, AU, BA, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, EC, EE, FI, GB, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KP, KR, LK, LT, LU, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SE, SG, SK, TJ, TM, TN, TR, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): THÜRINGISCHES INSTITUT FÜR TEXTIL-
UND KUNSTSTOFF-FORSCHUNG E.V. [DE/DE];
Breitscheidstrasse 97, 07407 Rudolstadt (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Lomonossowweg 1, 07407 Rudolstadt (DE). MEUSEL, Erich [DE/DE]; Neuhäuser Str. 136, 98746 Katzhütte (DE). HEINEMANN, Klaus [DE/DE]; August-Bebel-Str. 2a, 07407 Rudolstadt (DE). TAEGER, Eberhard [DE/DE]; Ortsstrasse 26, 07407 Weissbach ü. Rudolstadt (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ORGANIC COMPOUNDS CONTAINING POLY-DOPO, AND THE USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRFACH DOPO-HALTIGER ORGANISCHER VERBINDUNGEN UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing novel reactive organic compounds containing poly-DOPO and having a higher phosphorus content than known comparable DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxide) adducts, and to the use thereof for flameproofing thermoplastic polymers, such as polyesters and polyamides. The same flameproofing effect is achieved with smaller additive quantities than previously, thus reducing the influence of the physical, especially textile-physical properties of the polymers. The adducts containing poly-DOPO are formed by reacting DOPO with acetylenes carrying reactive groups, in the presence of a catalyst.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung neuer, mehrfach DOPO-haltiger, reaktiver, organischer Verbindungen, die gegenüber bisher bekannten, vergleichbaren DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid)-Addukten einen höheren Phosphorgehalt aufweisen, sowie deren Verwendung zur FlammSchutzausrüstung thermoplastischer Polymerer, wie beispielsweise Polyester und Polyamide, wobei mit geringeren Zusatzmengen als bisher üblich der gleiche FlammSchutzeffekt erreicht wird und somit eine geringere Beeinflussung der physikalischen, speziell textilphysikalischen Eigenschaften der Polymere möglich ist. Die Bildung der mehrfach DOPO-haltigen Addukte erfolgt durch Umsetzung von DOPO mit reaktive Gruppen tragenden Acetylenen in Gegenwart eines Katalysators.

WO 2004/113355 A1

2003

[Bezeichnung der Erfindung:]

5 Verfahren zur Herstellung mehrfach DOPO-haltiger organischer Verbindungen und ihre Verwendung

[Beschreibung]

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuer, mehrfach DOPO-haltiger, reaktiver, organischer Verbindungen, die gegenüber bisher bekannten, vergleichbaren DOPO-Addukten einen höheren Phosphorgehalt aufweisen, sowie deren Verwen-
15 dung zur FlammSchutzausrüstung thermoplastischer Polymerer, vorzugsweise Polyester und Polyamide, wobei mit geringeren Zusatzmengen als bisher üblich der gleiche FlammSchutzeffekt erreicht wird und somit eine geringere Beeinflussung der physikalischen, speziell textilphysikalischen Eigenschaften der Polymere möglich ist. Die Bildung der mehrfach DOPO-
20 haltigen Addukte erfolgt durch Umsetzung von DOPO mit reaktive bzw. Ester-Gruppen tragenden Acetylenen.

[Stand der Technik]

Aus der Literatur ist die Herstellung von 9,10-Dihydro-9-oxa-
25 10-phospha-phenanthren-10-oxid (in der Erfindungsschrift als
DOPO bezeichnet) und einer Reihe seiner Derivate bekannt. So
beschreibt SAITO in der DOS 20 34 887 die Herstellung von
DOPO und verschiedener DOPO-Derivate. Die DE 26 46 218 behan-
delt die Umsetzung von DOPO mit Itaconsäure und Itaconsäu-
30 reanhydrid sowie weiterer Abkömmlinge dieser Addukte. ENDO et
al. stellen dabei fest, daß Addukte des DOPO mit Maleinsäure

und Maleinsäureanhydrid sowie daraus herstellbarer Ester auf Grund eines unzureichenden Veresterungsgrades der Carboxylgruppen der Addukte für Copolymerisationen ungeeignet sind. Auch DIETRICH et al. beschränken sich in der DE 195 22 5 876 auf die Herstellung unter anderem von DOPO bzw. DOPO-Derivaten und deren Umsetzungsprodukten mit Itaconsäure oder Itaconsäureverbindungen sowie deren Verwendung zum Flamm- schutz von Polyesterfasern. DOPO-Derivate, die speziell durch Umsetzung mit Epichlorhydrin erhalten werden, beschreiben UTZ 10 und SPRENGER in dem EP 0 806 429. Diese Produkte sollen zum Einbau in Epoxidharze verwendet werden. Die FlammSchutzaus- rüstung von Epoxidharzen ist auch Inhalt der Arbeit von LIN, WU und WANG (J. Appl. Polym. Sci. 78., 2000, S. 228-235). Sie verwenden zur Herstellung der Epoxidharze DOPO-Addukte mit 15 Maleinsäure und mit Itaconsäure und setzen diese mit Diglyci- dyl oder Bisphenol A um. Im EP 1 090 922 behandeln TAKEUCHI et al. die Herstellung von DOPO aus o-Phenylphenol und von DOPO-Derivaten mit α,β -ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Estern, Diolen u. a., die immer zusammen mit Verbindungen 20 zweiwertiger Metalle, vorzugsweise Zink, zum Einbau in Poly- ester verwendet werden. Damit soll die Oxidation der Antimon- Katalysatoren bei der Herstellung flammgeschützter Polyester unterdrückt werden.

25 Allen diesen genannten Verfahren zur Herstellung von DOPO- Derivaten ist gemeinsam, daß sie bei der Bildung von Addukten des DOPO ausschließlich olefinisch ungesättigte Verbindungen als Reaktionspartner einsetzen. Damit ist die Anzahl der DOPO-Moleküle, die pro Doppelbindung und damit im allgemeinen 30 pro Olefinmolekül addiert werden können, auf eines be- schränkt. Ausnahmen wären Di- oder Polyene mit entsprechend längeren Kohlenstoffketten, die aber aus keinen der Schutz- rechte bzw. Literaturstellen bekannt sind. Daraus ergibt sich

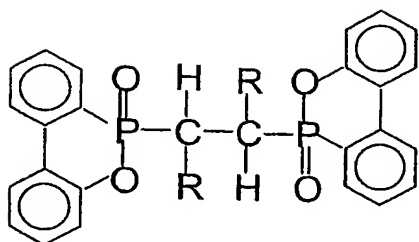
als nachteilige Folge, daß der Phosphorgehalt dieser organischen Phosphorverbindungen eine obere Grenze hat, so daß, um einen bestimmten FlammSchutzeffekt beim Einbau dieser FlammSchutzmittel in Polymere zu erreichen, eine relativ hohe
5 Mindestmenge an FlammSchutzmittel als Comonomeres notwendig ist. Das wiederum hat einen ungünstigen Einfluß auf die Eigenschaften der gebildeten Copolymere zur Folge.

[Aufgabe der Erfindung]

10 Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung mehrfach DOPO-haltiger, reaktiver organischer Verbindungen mit einem höheren als bisher auf Basis von DOPO-Derivaten erreichbaren Phosphorgehalt zu entwickeln, die geeignet sind als Comonomere zur FlammSchutzausrüstung von thermoplastischen Polymeren, wie zum Beispiel Polyestern und Polyamiden,
15 zu dienen.

Dieses Ziel wird überraschenderweise und erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß diese durch Addition von 9,10-Dihydro-
20 9-oxa-10-phospha-phenanthren-10-oxid (DOPO) an reaktive Gruppen tragende, acetylenisch ungesättigte Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators, der für die Addition an Dreifachbindungen geeignet ist, erhalten werden. Für die Addition an Dreifachbindungen üblichen Katalysatoren können sein
25 Quecksilber- oder Kupfersalze oder Amine, wie Triethylamin oder von für diesen Reaktionstyp nicht charakteristischen Katalysatoren, wie beispielsweise Aluminiumtriisopropylat. Bei Anwendung eines entsprechenden Mol-Verhältnisses von DOPO zur acetylenisch ungesättigten Verbindung wie 1,5/1 bis 3/1,
30 bevorzugt 1,9/1 bis 2,1/1, werden unter Aufgabe der C≡C-Dreifachbindung pro Mol der acetylenisch ungesättigten Verbindung zwei Mol DOPO addiert.

Dabei entsteht ein Addukt von folgender allgemeiner Struktur:



5

wobei R für Carboxyl-, Carboxyalkyl-, Carboxyaryl-, Hydroxyalkyl-, Alkoxyalkyl-, Aroxyalkyl-, Hydroxyaryl-, Alkoxyaryl-, Aroxyaryl- oder analoge Gruppen und für gleiche oder unterschiedliche Substituenten stehen kann.

Die Additionsreaktion wird bevorzugt in Lösung durchgeführt. Als Lösungsmittel eignen sich besonders solche, die wohl in der Lage sind, die Ausgangsprodukte, nicht aber das Reaktionsprodukt zu lösen. Ein derartiges Lösungsmittel ist zum Beispiel 1,4-Dioxan.

Laut Literatur (Organikum, 4. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964, S. 223) verläuft die elektrophile Addition von H-aciden Verbindungen an Acetylene nur in Gegenwart spezieller Katalysatoren wie Quecksilber- und Kupfersalzen, da die Acetylenbindung gegenüber elektrophilen Reagenzien relativ wenig reaktionsfähig ist. Laut Houben-Weyl (Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1977, Band 5/2a, S. 725) ist für die nucleophile Addition von Phosphinen an C≡C-Dreifachbindungen die Gegenwart von Aminen als Katalysatoren notwendig. Es wurde nun erfindungsgemäß gefunden, daß die Additionsreaktion von DOPO an bestimmte Acetylene auch durch

Verbindungen wie Aluminiumtriisopropylat katalysiert werden kann. Für die Umsetzung der phosphororganischen Verbindung DOPO mit der acetylenisch ungesättigten Verbindung werden als Katalysator Quecksilber- oder Kupfersalze oder Amine oder
5 bevorzugt Aluminiumtriisopropylat eingesetzt. Diese Variante einer Umsetzung von DOPO an ungesättigte Verbindungen ist bisher nicht bekannt.

Als acetylenisch ungesättigte Verbindungen werden beispielsweise Substanzen wie 2-Butin-1,4-dioldiacetat, 2-Butin-1,4-diol, 3-Hexin-2,5-diol, 2,4-Hexadiin-1,6-diol und deren Ester sowie vorzugsweise Acetylendicarbonsäure und Acetylendicarbonsäurediester verwendet.

15 Die erhaltenen DOPO-Addukte mit Phosphorgehalten bis zu 12,7 % werden als Comonomere bei der Polyesterkondensation in Mengen von 1 bis 15 % eingesetzt. DOPO-Addukte mit Hydroxyl-Endgruppen bedürfen dabei nicht zwingend einer weiteren Derivatisierung. DOPO-Addukte der Acetylendicarbonsäure bzw.
20 der Acetylendicarbonsäurediester werden vor ihrem Einsatz als Comonomere günstigerweise in Diglykolester umgewandelt.

Die DOPO/Acetylendicarbonsäure-Addukte, weniger ihre Derivate, zeigen bei Temperaturen von ca. 200 °C und höher eine Decarboxylierung. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die
25 DOPO-Addukte einem bereits vorkondensierten Polykondensationsansatz zuzudosieren. Als Katalysatoren für die Polyester-Polykondensation werden die aus dem Stand der Technik bekannten Produkte, wie z. B. Antimontrioxid, Antimonacetat oder Tetra-n-butylorthotitanat verwendet.

30

Um die Additionsverbindungen in eine als Comonomere besonders für Copolyamide geeignete Form zu bringen, sind weitere Derivatisierungen wie die Bildung von Carbonsäureaminoamiden bzw. Carbonsäure/Amin-Salzen angebracht. Hierzu werden die

DOPO/Dicarbonsäure-Addukte mit der entsprechenden equimolaren Menge eines Diamins ähnlich der Bildung von AH-Salz umgesetzt und als Comonomere bei der Herstellung von Polyamiden verwendet. Die Zusatzmenge richtet sich nach dem im Copolyamid angestrebten Phosphorgehalt. Sie bewegt sich zwischen 3 und 20 %, bevorzugt zwischen 5 und 15 %. Neben den DOPO/Acetylendicarbonsäure-Addukten eignen sich in gleicher Weise prinzipiell auch DOPO/Maleinsäure-Addukte.

10 [Beispiele]

Beispiel 1:

108 g DOPO und 1 g Aluminiumtriisopropylat werden bei ca. 30 °C in 700 ml Dioxan gelöst. In die klare Lösung wird eine Lösung von 22,8 g Acetylendicarbonsäure in 80 ml Dioxan und 40 ml Diethylether, die unter leichtem Erwärmen hergestellt wurde, unter Rühren eingetropft. Nach dem Ende der Zugabe wird die Temperatur auf 50 - 60 °C erhöht. Die Behandlung wird über ca. 20 Stunden fortgeführt. Der sich allmählich bildende Niederschlag wird durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittelreste wird ein weißes, pülvriges Produkt in einer Ausbeute, bezogen auf die eingesetzte Acetylendicarbonsäure, von 94,5 % erhalten. Das Produkt (Summenformel: $C_{28}H_{20}O_8P_2$) weist einen Phosphorgehalt von 10,9 % auf (theoretischer Wert: 11,3 %). Der Carboxylgruppengehalt beträgt 2777 µeq/g. Das Produkt zeigt einen Schmelzpunkt von 199 °C, wobei unmittelbar nach dem Schmelzprozeß eine Decarboxylierung stattfindet.

30 Beispiel 2:

162 g DOPO und 1,2 g Quecksilber(II)sulfat werden bei ca. 30 °C in 600 ml Dioxan gelöst. In die leicht milchige Lösung

wird eine Lösung von 21,5 g 2-Butin-1,4-diol in 100 ml Dioxan unter Rühren eingetropft. Nach dem Ende der Zugabe wird die Temperatur auf 50 - 60 °C erhöht. Die Behandlung wird über ca. 20 Stunden fortgeführt. Nach der destillativen Entfernung des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Butindiols wird ein gelbliches Produkt erhalten. Das Produkt (Summenformel: $C_{28}H_{24}O_6P_2$) weist nach Extraktion mit Diisopropylether einen Phosphorgehalt von 11,5 % auf (theoretischer Wert: 11,95 %). Das Produkt zeigt einen Schmelzpunkt von 105 °C.

Beispiel 3:

86,4 g DOPO und 1,0 g Triethylamin werden bei ca. 30 °C in 700 ml Dioxan gelöst. In die klare Lösung wird eine Lösung von 21,3 g Acetylendicarbonsäuredimethylester in 100 ml Dioxan unter Rühren eingetropft. Nach dem Ende der Zugabe wird die Temperatur allmählich auf 96 - 98 °C erhöht. Die Umsetzung wird über ca. 10 Stunden fortgeführt. Der sich bildende Niederschlag wird nach Stehen über Nacht durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittelreste wird ein weißes Produkt in einer Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten Acetylendicarbonsäuredimethylester, von 87,9 % erhalten. Das Produkt (Summenformel: $C_{30}H_{24}O_8P_2$) weist einen Phosphorgehalt von 10,7 % auf (theoretischer Wert: 10,79 %). Das Produkt zeigt einen Schmelzpunkt von 281,6 °C (DSC). Eine Decarboxylierung in der Form, wie sie beim DOPO/Acetylendicarbonsäure-Addukt aus Beispiel 1 festgestellt wurde, tritt hierbei nicht auf.

Beispiel 4:

54,6 g des DOPO/Acetylendicarbonsäure-Adduktes aus Beispiel 1 werden gemeinsam mit 1 g p-Toluolsulfonsäure und 60 g Ethylenglykol in 100 ml Dioxan suspendiert. Das Gemisch wird 16

Stunden bei 100 °C behandelt. Der sich absetzende, weiße Niederschlag wird durch Filtration von der überstehenden Lösung abgetrennt. Reste von Lösungsmittel und Ethylenglykol werden durch Vakuumdestillation entfernt. Das weiße, pulverige Produkt wird in einer Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte DOPO/Acetylendicarbonsäure-Addukt, von 68,5 % erhalten. Das Produkt (Summenformel: $C_{32}H_{28}O_{10}P_2$) ist als DOPO/Acetylendicarbonsäurediglykolester-Addukt anzusprechen und weist einen Phosphorgehalt von 10,1 % auf (theoretischer Wert: 9,8 %).

Beispiel 5:

54,6 g DOPO/Acetylendicarbonsäure-Addukt aus Beispiel 1 werden in 260 ml frisch destilliertem Dimethylacetamid unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung werden 23,2 g einer 50 %igen Lösung von 1,6-Diaminohexan in Dimethylacetamid zuge- tropft. Etwa 30 Minuten nach Ende der Zugabe wird die Heiz- quelle entfernt. Beim Abkühlen der Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird durch Filtration abgetrennt, mit Dimethylacetamid und anschließend mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wird danach bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Beispiel 6:

96,6 g Terephthalsäurediglykolester werden mit 0,1 g Tetra-n-butylorthotitanat gemischt und unter leichter Stickstoffzu- fuhr in ein Bad von 200 °C eingesetzt. Die Badtemperatur wird innerhalb von 60 Minuten auf 270 °C erhöht. Unter ständigem Rühren beginnt die Destillation des Ethylenglykols, was ein sicheres Zeichen für das Einsetzen der Kondensation ist. Die Destillation wird durch Anlegen eines leichten Vakuums unter- stützt. Nachdem ca. 40 % des theoretisch zu erwartenden

Ethylenglykols abdestilliert sind, werden unter intensivem Rühren 12,7 g eines DOPO/Acetylendicarbonsäurediglykolester-Adduktes zugesetzt. Die Ethylenglykol-Destillation und damit die Polykondensation wird unter Vakuum fortgeführt. Nach ca. 5 120 Minuten wird bei einem Vakuum < 1 mbar die Temperatur auf 280 °C erhöht. Die Polykondensation wird unter diesen Bedingungen noch ca. 30 Minuten fortgesetzt. Dann wird die sehr viskose Schmelze ausgegossen. Der entstandene modifizierte Polyester schmilzt bei 229-231 °C. Die relative Lösungsviskosität wurde zu 1,26 bestimmt. Das Produkt zeigt einen Carboxylgruppengehalt von 63 µequ/g und einen Phosphorgehalt von 1,58 %.

Beispiel 7:

15 84 g ε-Caprolactam werden mit 16 g des Produktes aus Beispiel 5 sowie 1 ml Wasser gemischt und gründlich mit Stickstoff gespült. Das Gefäß mit der Reaktionsmischung wird in ein Bad mit einer Temperatur von 200 °C gesetzt. Nach dem Aufschmelzen der Mischung wird diese intensiv gerührt. Die Temperatur wird allmählich auf 260 °C erhöht und die Polymerisation über 20 ca. 14 Stunden bei ständiger geringer Stickstoffzufuhr fortgeführt. Es entsteht ein Copolyamid mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,45. Nach einer Wasserextraktion unter Rückfluß wird ein Copolyamid mit einer geringfügig auf 1,47 25 erhöhten Lösungsviskosität erhalten. Der Carboxylgruppengehalt beträgt 64,5 µequ/g, der Aminogruppengehalt 50,2 µequ/g. Das Produkt weist einen Phosphorgehalt von 1,5 % auf gegenüber einem Wert vor der Extraktion von 1,38 %. Es schmilzt 30 bei 214 °C.

Beispiel 8:

96,6 g Terephthalsäurediglykolester werden mit 10,4 g des DOPO/Butindiol-Adduktes aus Beispiel 2 und 0,1 g Tetra-n-butylorthotitanat gemischt und unter leichter Stickstoffzufuhr in ein Bad von 200 °C eingesetzt. Die Badtemperatur wird innerhalb von 60 Minuten auf 270 °C erhöht. Unter ständigem Rühren wird nun Ethylenglykol abdestilliert. Die Destillation wird durch Anlegen eines leichten Vakuums unterstützt. Die Polykondensation wird unter Vakuum, das allmählich bis auf ca. 1mbar erhöht wird, fortgeführt. Nach ca. 120 Minuten wird bei einem Vakuum < 1 mbar die Temperatur auf 280 °C erhöht. Die Polykondensation wird unter diesen Bedingungen noch ca. 30 Minuten fortgesetzt. Dann wird die sehr viskose Schmelze ausgegossen. Der entstandene modifizierte Polyester schmilzt bei 232-234 °C. Die relative Lösungsviskosität wurde zu 1,22 bestimmt. Das Produkt zeigt einen Phosphorgehalt von 1,47 %..

[Patentansprüche]

1. Verfahren zur Herstellung mehrfach DOPO-haltiger, reaktiver, organischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß
5 diese durch Addition von 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO) an reaktive Gruppen tragende, acetylenisch ungesättigte Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators, der für die Addition an Dreifachbindungen geeignet ist, erhalten werden.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die phosphororganische Verbindung DOPO und die acetylenisch ungesättigte Verbindung im Verhältnis 1,5 bis 3 Mol DOPO pro
15 Dreifachbindung, bevorzugt 1,9 bis 2,1 Mol DOPO pro Dreifachbindung, miteinander zur Reaktion gebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenisch ungesättigte Verbindungen Alkine, Alkinole, Alkincarbonsäuren, Alkincarbonsäureester oder entsprechende Alkadiinverbindungen eingesetzt werden.
20
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der phosphororganischen Verbindung DOPO mit der acetylenisch ungesättigten Verbindung als Katalysator
25 Quecksilber- oder Kupfersalze oder Amine oder bevorzugt Aluminiumtriisopropylat, eingesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Additionsreaktion in Lösung durchgeführt wird, wobei
30 als Lösungsmittel bevorzugt 1,4-Dioxan eingesetzt wird.
6. Verwendung der mehrfach DOPO-haltigen, reaktiven, organischen Verbindungen hergestellt gemäß der Ansprüche 1 bis 5 als Flammenschutzmittel für thermoplastische Polymere.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/02030

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F9/6574 C08K5/51

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 090 922 A (TOYO BOSEKI) 11. April 2001 (2001-04-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-6
A	DE 199 33 932 A (SCHILL & SEILACHER GMBH & CO K) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Seite 2, Zeile 37 -Seite 2, Zeile 65	1-6
A	EP 0 806 429 A (SCHILL & SEILACHER) 12. November 1997 (1997-11-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 20 -Seite 3, Zeile 37; Anspruch 1	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goss, I

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1090922 A	11-04-2001	JP 2001172291 A	26-06-2001
		JP 2001172290 A	26-06-2001
		JP 3285091 B2	27-05-2002
		JP 2001172377 A	26-06-2001
		CN 1291621 A	18-04-2001
		EP 1090922 A2	11-04-2001
		US 6245880 B1	12-06-2001
DE 19933932 A	25-01-2001	DE 19933932 A1	25-01-2001
		HU 0002801 A2	28-12-2001
		PL 341550 A1	29-01-2001
EP 0806429 A	12-11-1997	DE 19619095 A1	13-11-1997
		AT 211144 T	15-01-2002
		DE 59705842 D1	31-01-2002
		EP 0806429 A2	12-11-1997
		ES 2167676 T3	16-05-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F9/6574 C08K5/51

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 090 922 A (TOYO BOSEKI) 11 April 2001 (2001-04-11) cited in the application the whole document	1-6
A	DE 199 33 932 A (SCHILL & SEILACHER GMBH & CO K) 25 January 2001 (2001-01-25) page 2, line 37 -page 2, line 65	1-6
A	EP 0 806 429 A (SCHILL & SEILACHER) 12 November 1997 (1997-11-12) cited in the application page 3, line 20 -page 3, line 37; claim 1	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 March 2004

Date of mailing of the international search report

10/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goss, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/02030

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1090922	A	11-04-2001	JP 2001172291 A	26-06-2001
			JP 2001172290 A	26-06-2001
			JP 3285091 B2	27-05-2002
			JP 2001172377 A	26-06-2001
			CN 1291621 A	18-04-2001
			EP 1090922 A2	11-04-2001
			US 6245880 B1	12-06-2001
DE 19933932	A	25-01-2001	DE 19933932 A1	25-01-2001
			HU 0002801 A2	28-12-2001
			PL 341550 A1	29-01-2001
EP 0806429	A	12-11-1997	DE 19619095 A1	13-11-1997
			AT 211144 T	15-01-2002
			DE 59705842 D1	31-01-2002
			EP 0806429 A2	12-11-1997
			ES 2167676 T3	16-05-2002